

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2004 EPO. All rts. reserv.

12693202

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 7258410 A2 951009 <No. of Patents: 001>

POLYIMIDE-SILOXANE (English)

Patent Assignee: UBE INDUSTRIES

Author (Inventor): INOUE HIROSHI; TAKABAYASHI SEIICHIRO; MURAMATSU TADAO;

SONOYAMA KENJI

IPC: \*C08G-073/10; C08L-079/08; C08L-083/10

CA Abstract No: \*124(08)088922Q; 124(08)088922Q

Derwent WPI Acc No: \*C 95-380153; C 95-380153

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date	
<b>JP 7258410</b>	A2	951009	JP 9448671	A	940318	(BASIC)

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 9448671 A 940318

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07258410  
PUBLICATION DATE : 09-10-95

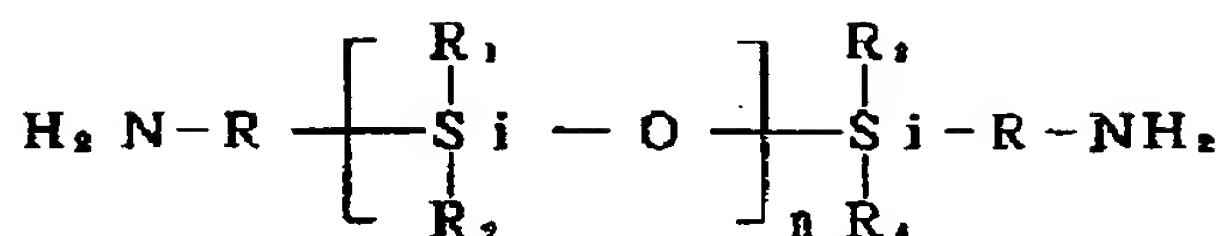
APPLICATION DATE : 18-03-94  
APPLICATION NUMBER : 06048671

APPLICANT : UBE IND LTD;

INVENTOR : SONOYAMA KENJI;

INT.CL. : C08G 73/10 C08L 79/08 C08L 83/10

TITLE : POLYIMIDE-SILOXANE



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a polyimide-siloxane highly soluble to low-boiling solvents, excellent in heat resistance and chemical, resistance, and suitable for e.g. surface-protective films for electrical and electronic parts, by polymerization between each specific aromatic tetracarboxylic acid component and diamine component to effect imidation.

CONSTITUTION: This polymeric compound is obtained by polymerization between (A) an aromatic tetracarboxylic acid component consisting mainly of a 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid (pref. blended with ≤25mol% of 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride) and (B) a diamine component composed of 45-85mol% of a diaminopolysiloxane of the formula (R is a divalent hydrocarbon residue; R<sub>1</sub>-R<sub>4</sub> each is a lower alkyl or phenyl; (n) is 3-40) and 15-55mol% of an aromatic diamine having two or more aromatic rings [a combination of pref. ω,ω'-bis(2-aminoethyl) polydimethylsiloxane with 4,4'-diaminodiphenyl ether], to effect imidation.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-258410

(43) 公開日 平成7年(1995)10月9日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C08G 73/10	NTF	
C08L 79/08	LRC	
83/10	LRR	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願平6-48671

(22) 出願日 平成6年(1994)3月18日

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 井上 浩

大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内

(72) 発明者 高林 誠一郎

大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内

(72) 発明者 村松 忠雄

大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミドシロキサン

(57) 【要約】

【目的】 有機溶媒への可溶性、耐熱性及び耐薬品性を有すると共に電気絶縁性を有するので電気・電子部品の表面保護膜や層間絶縁膜、銅箔と基材間の接着剤成分として使用できる。

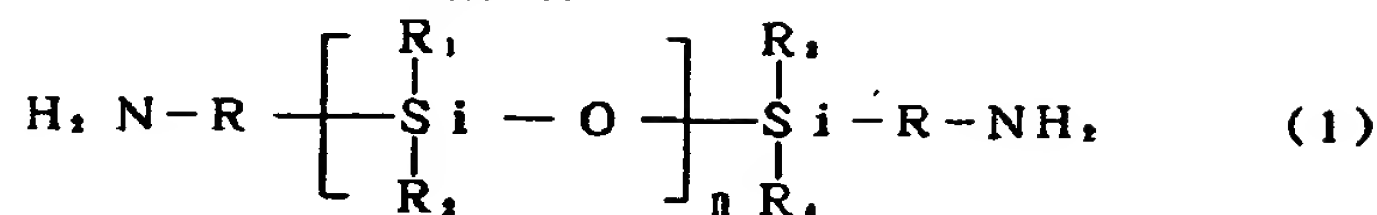
【構成】 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類を主成分とする芳香族テトラカルボン酸成分とジアミノポリシロキサン45～85モル%及び複数の芳香族環を有する芳香族ジアミン15～55モル%からなるジアミン成分とを重合及びイミド化することにより得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸類を主成分とする芳香族テトラカルボン酸成分と

## 一般式(1)

【化1】



(但し、式中のRは2価の炭化水素残基を示し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は低級アルキル基又はフェニル基を示し、nが3～40の整数を示す)で示されるジアミノポリシロキサン45～85モル%及び複数の芳香族環を有する芳香族ジアミン15～55モル%からなるジアミン成分とを(b)重合及びイミド化することにより得られることを特徴とするポリイミドシロキサン。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、可溶性、耐熱性及び耐薬品性を有すると共に電気絶縁性を有する電気・電子部品用表面保護膜、層間絶縁膜及び銅箔と基材間の接着剤成分として有用な特殊なポリイミドシロキサンに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、芳香族ポリイミドなどを電気絶縁性の保護膜及び耐熱性接着剤の主成分として利用することは、例えば、フレキシブル配線板、半導体集積回路などの層間絶縁膜や銅箔と基材間の接着剤組成物などの用途において、既に種々知られている。しかしながら、一般に芳香族ポリイミドは、有機溶媒に溶解しないので、芳香族ポリイミドの前駆体(芳香族ポリアミック酸)の溶液として使用して、塗布膜を次いで、乾燥とイミド化を高温で長時間、加熱処理することによって、保護膜にする必要があり、保護すべき電気又は電子部材自体が熱的な劣化を起こすという問題があった。一方、特公昭57-41491号公報には有機溶媒に可溶性の芳香族ポリイミドが開示されているが、シリコンウエハー、ガラス板、フレキシブル配線基板などとの密着性が充分でないので、予め基板などを密着促進剤で処理しておくなどの方法が必要であった。

【0003】前述の問題点を解決するために、ジアミン成分としてジアミノポリシロキサンを使用したポリイミドシロキサンの前駆体が例えば、特開昭57-143328号公報、特開昭58-13631号公報に開示されているが、これらのポリイミドシロキサンの前駆体はイミド化するためには高温で処理しなければならないという欠点を有していた。

【0004】又、特開昭61-118424号公報、特開昭61-207438号公報、特開昭63-225629号公報、特開平1-121325号公報には可溶性ポリイミドシロキサンが開示されている。しかし、これらのポリイミドシロキサンは、その製造工程が数段階に及び、製造に長時間を要するという問題があったり、ジアミン成分として芳香族ジアミンを全く含んでおらず、耐熱性が低いという問題、種々の有機溶媒に対する溶解性が必ずしも充分でないという問題、フレキシブル配線基板などに塗布して乾燥した場合に、その基板が大きくカールするという問題などがあった。

【0005】更に、特開平4-23833号公報、特開平4-36321号公報の可溶性ポリイミドシロキサンは、フレキシブル配線基板、半導体集積回路などの層間絶縁膜や銅箔と基材間の接着剤組成物などの用途に使用した場合に、製造工程でのアセトンを使用した洗浄工程で溶解するという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、特定の低沸点溶媒に対して高い溶解性、耐熱性を有すると共に、耐薬品性も良好で、その製造工程が容易なポリイミドシロキサンを提供することである。

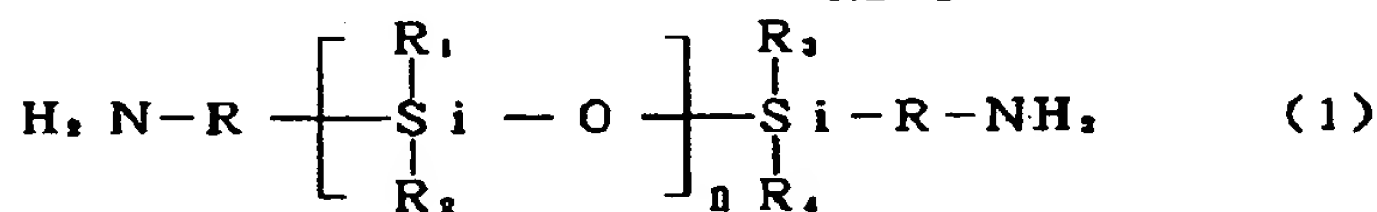
【0007】

【課題を解決するための手段】この発明者らは、上記の課題を改良することを目的として鋭意研究を行って、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸類を主成分とする芳香族テトラカルボン酸成分とジアミノポリシロキサン45～85モル%及び複数の芳香族環を有する芳香族ジアミン15～55モル%からなるジアミン成分とを重合及びイミド化することにより得られるポリイミドシロキサンが、特定の低沸点溶媒に対して高い溶解性、耐熱性を有すると共に、耐薬品性も良好で、その製造工程が容易なことを知り、この発明に至った。

【0008】この発明は、(a) 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸類を主成分とする芳香族テトラカルボン酸成分と一般式(1)

【0009】

【化2】



【0010】(但し、式中のRは2価の炭化水素残基を示し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は低級アルキル基又は

フェニル基を示し、 $n$ が3～40の整数を示す)で示されるジアミノポリシロキサン45～85モル%及び複数の芳香族環を有する芳香族ジアミン15～55モル%からなるジアミン成分とを(b)重合及びイミド化することにより、得られることを特徴とするポリイミドシロキサン。

【0011】この発明において、ビフェニルテトラカルボン酸類を主成分とする芳香族テトラカルボン酸成分に対して30モル%以下、特に25モル%以下の割合で、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸と共に使用することができ他の芳香族テトラカルボン酸成分としては、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸類、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸類、3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸類、ピロメリット酸類などが使用される。これらの中でも特に、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が、前記ポリイミドシロキサンの有機極性溶媒に対する溶解性、エポキシ化合物との相溶性などに優れているので好適である。

【0012】この発明において、ビフェニルテトラカルボン酸類と共に使用することができる芳香族テトラカルボン酸成分としては、例えば、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ピロメリット酸、又はそれらの酸二無水物やエステル化物等を好適に挙げることができる。しかし、これらの使用量が多すぎると、前記ポリイミドシロキサンが有機極性溶媒に対して難溶性となったり、エポキシ樹脂との相溶性が悪化したりするので適当ではない。

【0013】この発明において、一般式(1)で示されるジアミノポリシロキサンとしては、式中のRが炭素数2～6個、特に3～5個の『複数のメチレン基』、又はフェニレン基からなる2価の炭化水素残基であり、 $R_1 \sim R_4$ がメチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～5の低級アルキル基又はフェニル基であることが好ましく、更に、 $n$ が4～20の整数、特に5～20、更に好ましくは5～15程度であることが好ましい。 $R_1 \sim R_4$ の炭素数が多すぎたり、 $n$ の数が大きすぎると反応性が低下したり耐熱性が悪くなったり、得られるポリイミドシロキサンの分子量が低くなったり有機溶媒に対する溶解性が低下したり、他の有機化合物との相溶性が悪くなったりするので前記程度のものが適当である。

【0014】一般式(1)で示されるジアミノポリシロキサンの具体的種類としては、 $\omega, \omega'$ -ビス(2-アミノエチル)ポリジメチルシロキサン、 $\omega, \omega'$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン、 $\omega, \omega'$ -ビス(3-アミノブチル)ポリジメチルシロキサン、 $\omega, \omega'$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリメチルフェニルシロキサン、 $\omega, \omega'$ -ビス(4-アミノフェニル)ポ

リジメチルシロキサン、 $\omega, \omega'$ -ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)ポリジメチルシロキサン、 $\omega, \omega'$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジフェニルシロキサン等を好適に挙げることができる。

【0015】また、ジアミノポリシロキサンと共に使用される芳香族ジアミンとしては、一般にはベンゼン環等の芳香族環を2個以上、特に2～5個有する芳香族ジアミン化合物、例えばビフェニル系ジアミン化合物、ジフェニルエーテル系ジアミン化合物、ベンゾフェノン系ジアミン化合物、ジフェニルスルホン系ジアミン化合物、ジフェニルメタン系ジアミン化合物、ジフェニルプロパン系ジアミン化合物、ジフェニルチオエーテル系ジアミン化合物、ビス(フェノキシ)ベンゼン系ジアミン化合物、ビス(フェノキシフェニル)スルホン系ジアミン化合物、ビス(フェノキシ)ジフェニルスルホン系ジアミン化合物、ビス(フェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン系ジアミン化合物、ビス(フェノキシフェニル)プロパン系ジアミン化合物等を挙げることができ、それらを単独、或いは、混合物として使用することができる。

【0016】前記芳香族ジアミンの具体的種類としては、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル等のジフェニルエーテル系ジアミン化合物、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン等のビス(フェノキシ)ベンゼン系ジアミン化合物、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス(フェノキシフェニル)プロパン系ジアミン化合物、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン等のビス(フェノキシフェニル)スルホン系ジアミン化合物等の芳香族環を2～5個有する芳香族ジアミン化合物を好適に挙げることができる。

【0017】この発明のポリイミドシロキサンにおいて、ジアミノポリシロキサンと芳香族ジアミンは、前者が45～85モル%、好ましくは45～80モル%、更に好ましくは45～75モル%、後者が15～55モル%、好ましくは20～55モル%、更に好ましくは25～55モル%の割合で使用される。どちらかの成分が少なすぎたり、多すぎたりしてこれらの範囲をはずれるとポリイミドシロキサンの有機溶剤に対する溶解性が低下したり、他の有機化合物との相溶性が悪くなったり、フレキシブル配線板上に保護膜を形成する際に大きくカールしたり、又は耐熱性、機械特性などが低下するので適当でない。

【0018】この発明において、(a)成分のポリイミドシロキサンは、次の方法で製造される。(a)芳香族テトラカルボン酸成分とジアミノポリシロキサン及び芳香族ジアミンのジアミン成分とを、略等モル使用し



て有機極性溶媒中で連続的に温度15～250°Cで重合及びイミド化させてポリイミドシロキサンを得る方法。

【0019】(a<sub>2</sub>) ジアミン成分を分けて、まず芳香族テトラカルボン酸成分の過剰量とジアミノポリシロキサンとを有機極性溶媒中で温度15～250°Cで重合及びイミド化させて、平均重合度1～30、好ましくは1～20程度の末端に酸又は酸無水物基を有するイミドシロキサンオリゴマーを調製し、別に芳香族テトラカルボン酸成分と過剰量の芳香族ジアミンとを有機極性溶媒中で温度15～250°Cで重合、及びイミド化させて、平均重合度1～30、好ましくは1～20程度の末端にアミノ基を有するイミドオリゴマーを調製し、次いでこの両者を酸成分とジアミン成分とが略等モルになるように混合して温度15～60°Cで反応させて、更に温度を130～250°Cに昇温してブロックタイプのポリイミドシロキサンを得る方法。

【0020】(a<sub>3</sub>) 芳香族テトラカルボン酸成分とジアミノポリシロキサン及び芳香族ジアミン成分とを略等モル使用して、有機極性溶媒中でまず温度20～80°Cで重合させて一度ポリアミック酸を得た後に、イミド化してポリイミドシロキサンを得る方法等がある。

【0021】この発明でポリイミドシロキサンの製造に使用される有機極性溶媒としては、例えば、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ヘキサメチルスルホルアミド等の硫黄原子を含有する溶媒、クレゾール、フェノール、キシレノールなどのフェノール系溶媒、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコール、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の酸素原子を分子内に有する溶媒、ピリジン、テトラメチル尿素等のその他の溶媒を挙げることができる。更に、必要に応じて、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、ソルベントナフサ、ベンゾニトリルのような他の種類の有機溶媒を併用することも可能である。

【0022】この発明において、ポリイミドシロキサンは前記(a<sub>1</sub>)～(a<sub>3</sub>)等いずれの方法で得られたものを使用してもよいが、できるだけ高分子量でイミド化率が高く、有機極性溶媒に少なくとも3重量%以上、特に5～40重量%程度の高濃度で溶解させることができるものが、積層操作や積層性能のよい積層板が得られるので好適である。

【0023】ポリイミドシロキサンのイミド化率は、赤外線吸収スペクトル分析法で測定してイミド化率が90%以上、特に95%以上が好ましく赤外線吸収スペクトル分析においてポリマーのアミド-酸結合に係わる吸収ピークが実質的に見出されず、イミド環結合に係わる吸

収ピークのみが見られるような高いイミド化率であることが好ましい。

【0024】ポリイミドシロキサンは、分子量の目安としての対数粘度(測定濃度:0.5g/100ミリリットル溶液、溶媒:N-メチル-2-ピロリドン、測定温度:30°C、粘度計:キャノンフェンスケ型粘度計)が、0.05～3、特に0.10～2程度であるのが適当である。

【0025】以下に実施例及び比較例を挙げ、この発明を詳細に説明する。ポリイミドシロキサンの溶解性は、ポリイミドシロキサン粉末0.2gを20°Cでテトラヒドロフラン及びアセトン0.8gに添加・放置して、その溶解状態を観察して、1時間以内に溶解した場合を◎、1日以内に溶解した場合を○、単に溶媒中に膨潤する場合を△、1週間でも全く不溶の場合を×、として評価した。

#### 【0026】実施例1

温度計、仕込・留出口及び攪拌機を備えた容量2リットルのガラス製フラスコに、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)1000gを入れ、次いで3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)73.56g(250ミリモル)、ω,ω'-ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(東レ・ダウコーニング・シリコン社製、BY16-853U;DAPS)132g(150ミリモル)、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP)41.05g(100ミリモル)を仕込み、窒素気流中で60°Cの温度に高め、この温度で3時間反応した。次いで、その反応液を200°Cに昇温して、その温度で3時間反応した。室温に下げた反応液を10リットルの水中に添加して、ホモミキサーを使用して30分間で析出させたポリマーを濾過して、ポリマー粉末を単離して、そのポリマー粉末を5リットルの水中でホモミキサーを使用して15分間の洗浄を2回行い、120°Cで5時間熱風乾燥してポリイミドシロキサン粉末、220gを得た。得られたポリイミドシロキサンは、対数粘度(30°C)は0.26であり、イミド化率は実質的に100%であった。

#### 【0027】実施例2

容量1リットルのガラス製フラスコに、窒素雰囲気下でNMP500g、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDA)29.25g(100ミリモル)とBAPP82.11g(200ミリモル)を添加して、60°C、2時間反応させた。更に温度を200°Cに昇温させて水を除去させながら3時間重合を行いジアミン末端イミドオリゴマー(YO成分)を合成した。更に、容量1リットルのガラス製フラスコに、NMP500gを入れ、次いでs-BPDA88.27g(300ミリモル)、DAPS176g(200ミリモル)を仕込み、窒素気流中で

60°Cの温度に高め、この温度で2時間反応した。次いで、その反応液を200°Cに昇温して、水を除去しながらその温度で3時間反応して酸末端イミドオリゴマー(X1成分)を合成した。次に、容量2リットルのガラス製フラスコに、NMP 100g、YO成分107.93g(100ミリモル)とX1成分 257g(100ミリモル)を加え、窒素下に60°C、2時間、更に昇温して200°Cで水を除去しながら3時間反応させた。最後にこの反応液を室温に下げて、10リットルの水中に添加してホモキサーを使用して30分間でポリマーを析出させて、これを濾過させ、ポリマー粉末を単離し、そのポリマー粉末を5リットルの水中でホモキサーを使用して15分間の洗浄を2回行い、1

20°Cで5時間熱風乾燥してポリイミドシロキサン粉末、340gを得た。得られたポリイミドシロキサンは対数粘度(30°C)は0.24であり、イミド化率は実質的に100%であった。

# 【0028】実施例3～4及び比較例1～6

芳香族テトラカルボン酸成分とジアミン成分として、第1表に示す種類及び量(モル比)を使用したほかは、実施例1と同様にして、ポリイミドシロキサン(イミド化率は実質的に95%以上)をそれぞれ製造した。それらのポリイミドシロキサンの溶解性を第1表に示した。

## 【0029】

### 【表1】

		テトラカルボン酸		ジアミン		ポリイミドシロキサンの溶解性	
		種 類	モル数	種 類	モル数	THF	アセトン
実 施 例	1	s-BPDA	250	DAPS	150	◎	×
				BAPP	100		
	2	s-BPDA	300	DAPS	200	○	×
		a-BPDA	100	BAPP	200		
3		s-BPDA	200	DAPS	100	○	×
				BAPP	100		
4		s-BPDA	200	DAPS	150	◎	×
				BAPP	50		
比 較 例	1	s-BPDA	200	—		×	×
				BAPP	200		
	2	a-BPDA	200	DAPS	200	◎	◎
				—			
	3	s-BPDA	200	DAPS	200	◎	△
				—			
5		a-BPDA	250	DAPS	150	◎	○
				BAPP	100		
	6	PMDA	250	DAPS	175	×	×
				BAPP	75		
6		BTDA	250	DAPS	175	×	×
				BAPP	75		

PMDA : ピロメリット酸二無水物 , BTDA : 3,4,3',4'-ベンゾフェノン  
テトラカルボン酸二無水物

## 【0030】

【発明の効果】この発明のポリイミドシロキサンは、ジアミノポリシロキサンに基づく構成単位をかなり高い割合で有している柔軟なポリマーであるので、耐熱性、電

気特性及び機械特性を保持していると共に、有機溶媒への可溶性(特に、メチルジグリム、テトラヒドロフランに対する溶解性)が極めて優れており、しかも、電気・電子部品の洗浄工程で使用されるアセトンやメタノー

ルに対しての優れた耐薬品性を示すものである。

---

フロントページの続き

(72)発明者 園山 研二

大阪府枚方市中宮北町 3 番10号 宇部興産  
株式会社枚方研究所内